

ANWENDUNG VON QUECKSILBERDAMPFREAKTOREN BEI KATALYTISCHEN OXYDATIONSPROZESSEN

Von L. MÉSZÁROS und GY. SCHÖBEL

Institut für Angewandte Chemie der Attila József-Universität, Szeged

(Eingegangen am 15 November, 1967)

Bei der Weiterentwicklung des Schmelzreaktors sind wir zu dem Quecksilberdampfreaktor gelangt. Die Funktion des Reaktors beruht darauf, daß das Quecksilber bei etwa 300 °C oxydiert wird und das entstehende Quecksilberoxid bei 400 °C zur Sauerstoffabgabe fähig ist. Unter Benutzung dieses Prinzips konnte das Furfurol mit 50% iger Ausbeute und guter Materialbilanz in Furan umgesetzt werden. Zunächst wurde mit einem Laborreaktor von 200 ml Reaktionsraum gearbeitet. Die lineare Vergrößerung des Quecksilberdampfreaktors auf einen Reaktionsraum von 60 l konnte verwirklicht werden, ohne daß sich die Reaktionsverhältnisse in Reaktor wesentlich verändert hätten. Die Umwandlung von Furfurol in Furan zeigte etwa die gleiche Ausbeute.

Ähnlich ist auch die Durchführung zahlreicher anderer Oxydationsprozesse mit Hilfe des Hg—HgO-Redoxsystems möglich.

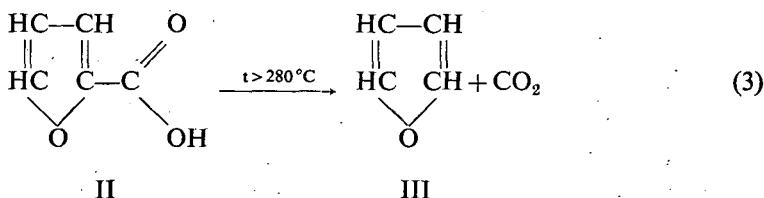
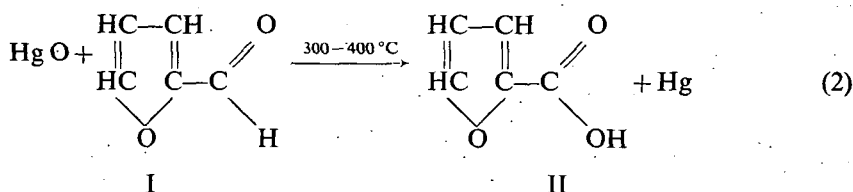
In früheren Untersuchungen hatten wir festgestellt, daß die Umwandlung von Furfurol in Furan unter oxydativen Bedingungen bei Verwendung ruhender Katalysatorsysteme nur in beschränktem Maße zu verwirklichen ist [1, 2]. Die obige Reaktion verläuft unter oxydativen Bedingungen über die Zwischenstufe Furan-karbonsäure [3].

In Kenntnis des Reaktionsmechanismus versuchten wir, die Katalyse nach einem neuen Prinzip weiterzuentwickeln. Es wurden Untersuchungen unter Benutzung leicht oxydierbarer Metallschmelzen als Katalysator durchgeführt. Dabei zeigte sich, daß das Bleioxid in Gegenwart von Furfurol unter Luftabschluß bei höheren Temperaturen zu metallischem Blei reduziert und das Furfurol zu Furan-karbonsäure oxydiert wurde. Letztere dekarboxylierte bei der gegebenen Temperatur zu Furan [4].

Diese Beobachtung führte zur Entwicklung des Schmelzbettreaktors (Blasensäule). Als Schmelze dienten Blei, Zinn, Zinn, Kadmium, Wismut bzw. Legierungen derselben [5, 6]. Die das Schmelzbett durchperlende Luft erzeugt Metalloxide, die das Furfurol oxydieren. Der Oxydationsprozeß spielt sich an der konvexen Bläschenoberfläche als kleinstem Reaktorelement ab. Infolge der großen Wärmeleitfähigkeiten in Blasensäulen kann der Reaktionsraum in bestimmten Grenzen beliebig vergrößert werden [7].

Durch Weiterentwicklung des Schmelzreaktors sind wir dann zum Quecksilberdampfreaktor gelangt. Bei diesem prinzipiell neuen Reaktor wird das Pb-Pb^{2±} System durch ein Hg-Hg²⁺ - Redoxsystem ersetzt. Die Sauerstoffübertragung wird durch das Gleichgewicht $\left(\text{Hg} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{HgO} \right)$ verwirklicht. In bestimmten chemischen Eigenschaften ist das Quecksilber den Edelmetallen ähnlich. Aus dem Vergleich

der freien Bildungsenthalpien verschiedener Metalloxide wird die große Sauerstoffübertragungsbereitschaft des HgO ersichtlich [8]. Von dem in zwei allotropen Formen bekannten HgO ist bei höherer Temperatur die rote die stabilere [9]. Zur Durchführung der Oxydation mit Hilfe des Quecksilberoxiddkatalysators müssen Versuchsbedingungen geschaffen werden, unter denen die Bildung und Zersetzung des Quecksilberoxids mit maximaler Wahrscheinlichkeit eintritt. In dem Temperaturintervall von 300 °C bis zum Siedepunkt des Quecksilbers konnte Furan hergestellt werden. Der Reaktionsmechanismus ist mit dem im Schmelzreaktor identisch. Bei den von uns angewandten Versuchsbedingungen wird das metallische Quecksilber zu Quecksilberoxid oxydiert, (Gleichung (1)), das bei der angewandten Temperatur unter Abgabe seines Sauerstoffs zu metallischem Quecksilber reduziert wird, während das Furfurol (I) zu Furankarbonsäure (II) oxydiert wird (Gleichung (2)). Die Furankarbonsäure decarboxyliert bei den angewandten Temperaturen, wobei Furan (III) entsteht.



Zwischen dem Quecksilberdampfreaktor und dem Schmelzreaktor besteht ein grundlegender Unterschied. Während beim Schmelzreaktor die Metalloxyd-bildung an der Blasenoberfläche erfolgt, vollzieht sich beim Quecksilberdampfreaktor die Oxydation bei der Siedetemperatur des in der Dampfphase monomolekular vorliegenden Quecksilbers im Dampfraum. Der Quecksilberdampfreaktor ist also ein quasihomogener katalytischer Reaktor mit einer großen spezifischen Oberfläche. Seine Vorteile liegen in der großen Variationsmöglichkeit der Reaktionsbedingungen und der guten Wärmeabfuhr, die bei Oxydationsreaktionen stets problematisch ist. Für letztere Aufgabe wird Quecksilber auch an anderen Stellen erfolgreich eingesetzt.

Obwohl metallisches Quecksilber als Katalysator auf den verschiedensten Gebieten der organischen Chemie angewendet wird, wie etwa bei Sulfonierungsreaktionen mancher aromatischen Verbindungen [10], bei der Hydrierung unge-

sättigter Alkohole [11], bei der Chlorierung des Benzols [12] und bei Kondensationsreaktionen substituierter aromatischer Verbindungen [13], ist dieser Reaktortyp in der Literatur nicht erwähnt. Wir haben damit der Verwendung des Quecksilbers in der organischen Chemie ein völlig neues Gebiet eröffnet.

Berechnung der günstigen Betriebsbedingungen des Quecksilberdampfreaktors

Für die Darstellung von Furan aus Furfurol durch oxydative Decarboxylierung wurden Berechnungen an einem Quecksilberdampfreaktor im Labormaßstab mit einem Querschnitt von 1 cm^2 , einer Länge von 2 m und einem Volumen von 200 cm^3 durchgeführt. Dabei sollen Durchsatz von Produkt und Inertgas sowie die Quecksilberumlaufgeschwindigkeit so berechnet werden, dass die Temperaturerhöhung durch Exothermie der das Reaktionsrohr passierenden Gase nicht mehr als 10 bis 15 grd beträgt.

Der Druck im Reaktor beträgt 1 atm, er setzt sich aus dem Dampfdruck des Quecksilbers und dem Druck des reagierenden Gasgemisches zusammen. Der am Boden des Reaktors befindliche Verdampfer erzeugt Quecksilberdampf von 35°C und gibt keine Wärmeenergie an das Reaktionsgemisch ab. Die Reaktorwand hat ebenfalls eine Temperatur von 350°C , ebenso die in den Reaktor eingespeisten Gase. Das eingesetzte Gasgemisch wird im Reaktor etwa zu 50% umgesetzt.

Unter diesen Bedingungen wird nur durch chemische Reaktion Wärme erzeugt, die teils durch das Reaktionsgemisch, teils durch den zirkulierenden Quecksilberdampf abtransportiert wird. Der Quecksilberdampf wird außerhalb des Reaktors verflüssigt und dem Verdampfer wieder zugeführt.

Die Ergebnisse der Berechnungen sind in Tabelle I zusammengefasst.

Tabelle I
Günstige Betriebsbedingungen des 200 cm^3 Quecksilberdampfreaktors

Be- rechnung Nr.	Gasdurchsatz		Hg-Umlauf- geschwin- digkeit in $\frac{\text{g}}{\text{h cm}^2}$	freiwer- dende Wärme in cal/h	durch		ΔT in grd	
	Furfu- rol in g/h cm ²	Luft in g/h cm ²			Queck- silber abtransportierte Wärmemenge in cal/h	Gas- gemisch		
1.	105,70	144,10	146,00	1230,0	34550,0	10600,0	23950,0	351,0
2.	1,06	1,44	1,46	12,3	345,5	106,0	240,0	351,0
3.	1,06	1,44	1,46	123,0	345,5	282,4	63,6	93,2
4.	1,06	1,44	1,46	1230,0	345,5	338,4	7,6	11,1
5.	1,06	14,41	12,25	1230,0	345,5	336,7	44,3	11,1
6.	1,06	14,41	12,25	123,0	345,5	164,7	216,3	54,3
7.	0,53	7,20	6,12	615,0	172,7	168,3	22,2	11,1
8.	0,06	14,41	12,25	10320,0	345,5	375,2	5,8	1,5

ΔT = Temperaturerhöhung des Gasgemisches beim Passieren des Reaktors.

Die durchschnittliche Molwärme der Gase beträgt für die Zeilen 1 bis 4 $11,2 \text{ cal/mol grd}$ und für die Zeilen 5 bis 8 $7,7 \text{ cal/mol grd}$. Die als Grundlage der Berechnung der durchschnittlichen Molwärme dienende Gaszusammensetzung entspricht einem 50%-igen Furfurolumsatz. Die spezifische Wärme des Hg beträgt $4,98 \text{ cal/Grammatom grd}$.

Schlussfolgerungen

a) Der Durchsatz des Gasgemisches allein bestimmt nicht die zwischen Kopf und Boden der Reaktionszone zustande kommende Temperaturdifferenz. Ein Vergleich der Zeilen 1 und 2 in Tabelle I, wo der Durchsatz bei gleichbleibender Zusammensetzung des Gasgemisches um zwei Größenordnungen verändert wurde, zeigt gleiche Temperaturänderung.

b) Die Herabsetzung des Verhältnisses von Durchsatz zu Quecksilberumlaufgeschwindigkeit durch relative Erhöhung der Quecksilberumlaufgeschwindigkeit verkleinert den Temperaturgradienten längs des Reaktionsrohres (vgl. die Zeilen 2, 3 und 4, bzw. 5 und 6 in Tabelle I). Der größere Anteil der Reaktionswärme wird durch das umlaufende Quecksilber abtransportiert.

c) Wird bei gleichbleibendem Furfuoldurchsatz das eingespeiste Gasgemisch mit Luft verdünnt, so ändert sich der Temperaturgradient kaum (Zeilen 4 und 5). Die Ursache hierfür liegt in dem durch das Verdünnen erhöhten Gasdurchsatz bei gleichbleibendem Hg-Umlauf. Die größere Wärmemenge ist in einer größeren Menge Gas, das aber eine geringere spezifische Wärme besitzt, verteilt, und so ist die Temperaturerhöhung im Reaktor annähernd konstant. Die Luft ist wegen ihrer geringen spezifischen Wärme kein ideales Verdünnungsmittel.

d) Wenn neben der Verdünnung des Gasgemisches auch der Quecksilberumlauf proportional zum Durchsatz gesteigert wird, so wird die Temperaturerhöhung des Gasgemisches im Reaktor wesentlich kleiner (vgl. die Zeilen 4 und 5).

e) Die Zeile 7 bezieht sich auf Bedingungen, bei denen — einen 50%igen Umsatz vorausgesetzt — die Produktion des Reaktors 0,19 g Furan/h beträgt. Das eingespeiste Gasgemisch enthält in beträchtlichem Überschuß Luft. Die Temperatur des Gasgemisches liegt am Kopf des Reaktorrohres etwa 10 grd über der Eintrittstemperatur.

f) Auf Grund der Berechnungen und experimentellen Ergebnisse mit der Laborapparatur wurde ein Reaktor mit 60 l Katalysatorraum angefertigt, d.h. der Reaktionsraum wurde auf das 300 fache vergrößert. In diesem technischen Reaktor wurde eine 350fache Menge Furan gewonnen. Die Versuchsergebnisse haben also bestätigt, daß sich bei einer Maßstabsvergrößerung die Reaktionsverhältnisse nicht wesentlich geändert haben (Tabelle II) und daß die durchgeführten Berechnungen im Prinzip auch für diesen Reaktor gültig sind.

Experimenteller Teil

Beschreibung und Funktion des Laborquecksilberdampfreaktors

Die Funktionsweise des 200 ml-Quecksilberdampfreaktors (Abb. 1) ist folgende: Aus einem Luftkompressor bzw. einer Druckluftflasche wird die Luft über einen Pufferbehälter 16 geleitet und mit Hilfe eines Nadelventils 15 die Strömungsgeschwindigkeit auf den gewünschten Wert eingestellt. Die Luft gelangt durch ein mit einem Differentialmanometer 14 versehenes Rohr über ein Ventil 6 in den Verdampfer. Zum Auffangen des bei eventuell auftretendem Überdruck aus dem Manometer 12 überfließenden Quecksilbers wird eine Saugflasche 20 eingeschaltet. Das Furfurol und das Wasser befinden sich in den Büretten 5 und 5 a. Durch Inertgas von 2 atm Druck wird das Reaktionsgemisch mit konstanter Geschwindigkeit

Tabelle II
Ergebnisse des 60 l Quecksilberdampfreaktors bei 300 °C

Berechnung Nr.	V_f in ml/h	V_l in ml/h	O ₂ : Furfurol	K in %	P in %
1.	100	72	0,53	25,0	2,5
2.	100	73	0,54	24,0	3,2
3.	136	152	0,825	25,0	4,5
4.	136	152	0,80	24,4	4,3
5.	100	117	0,86	22,7	3,0
6.	100	117	0,87	27,2	4,5
7.	83,0	200	1,79	36,0	7,6
8.	83,0	200	1,79	35,0	8,0
9.	45,6	119	1,93	45,5	8,7
10.	48,0	119	1,83	46,5	9,5
11.	60,0	200	2,45	46,5	12,3
12.	62,0	200	2,40	51,5	12,3

$$K \text{ Konversion} = \frac{\text{umgesetztes Furfurol in mol}}{\text{eingesetztes Furfurol in mol}} \cdot 100$$

$$P \text{ Produktion} = \frac{\text{entstandenes Furan in mol}}{\text{eingesetztes Furfurol in mol}} \cdot 100$$

$$V_f = \text{Furfurol dosierungsgeschwindigkeit}$$

$$V_l = \text{Luft dosierungsgeschwindigkeit}$$

herausgedrückt, mit Luft gemischt und in den Verdampfer mit Temperaturregelung 3 geleitet. Von hier aus gelangt es über einen mit ausserer Heizung versehenen Stahlbehälter 1, in dem auch das Quecksilber verdampft, in den ebenfalls mit einer Temperaturregelung versehenen Reaktor 2. In dem auf 200 °C temperierten Rückflusskühler 19 wird das Quecksilber kondensiert, während die Stoffe mit niedrigerem Siedepunkt in den kombinierten Kühler 7 gelangen. Der Rückflusskühler kann entweder über dem Reaktor oder über der Rückflussleitung 4 angebracht werden. Nach den Kühlern 7 und 19 tritt das Gas in den Kohleadsorptionsturm 9, in dem das Furan gebunden wird. Die übrigen Gase (N₂, CO, CO₂ usw.) entweichen durch die Gasuhr 10,

Beschreibung des Quecksilberdampfreaktors mit 60 l Reaktionsraum

Die Funktion des linear vergrößerten Quecksilberdampfreaktors (Abb. 2) stimmt prinzipiell mit der des Laborreaktors überein. In den Verdampfer werden mit Hilfe einer Dosierpumpe Wasser und Furfurol eingeleitet und durch ein Rohr bis zum Boden des Reaktors geführt, hier auf einem Metallteller zerstäubt, wobei sie verdampfen. Die Luft wird entweder durch das gleiche oder durch ein zweites Rohr eingeführt. Im letzteren Falle muß die Luft unter die Eintrittsstelle des Furfurols geleitet werden, um eine Metalloxidzone entstehen zu lassen.

Im Reaktor bewirken die relativ kalten Furfurolämpfe die Kondensation eines Teiles des Quecksilberdampfes, wodurch ein Wirbeln des Dampfes und damit

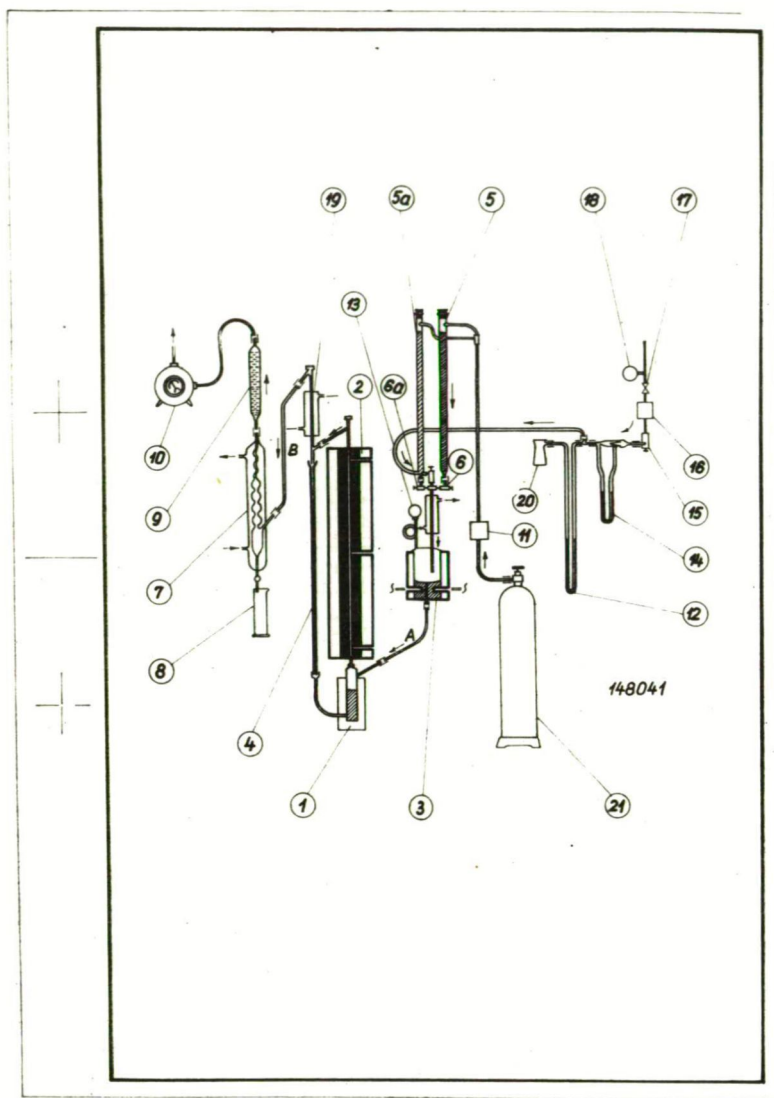


Abb. 1. Quecksilberdampfreaktor mit 200 ml Reaktionsraum.

1 Quecksilberverdampfer, 2 Reaktor, 3 Furfurolverdampfer, 4 Quecksilberrückleitung, 5 Dosierburette, 6 Nadelventil, 7 Kühler, 8 Mensur, 9 Kohleabsorptionsturm, 10 Gasometer, 11 Reduzierventil, 12 Quecksilbermanometer, 13 Druckmesser, 14 Differentialmanometer, 15 Nadelventil, 16 Reduzierventil, 17 Ventil, 18 Druckmesser, 19 Rückflußkühler zur Kondensation des Quecksilbers, 20 Quecksilbersicherungsgefäß, 21 Gasflasche mit Inertgas

eine bessere Durchmischung hervorgerufen wird. Die Temperatur des im unteren Teil des Reaktors untergebrachten Quecksilberverdampfers wird mit Hilfe eines Thermoelementes gemessen und danach durch eine Kanthaldrahtheizung geregelt.

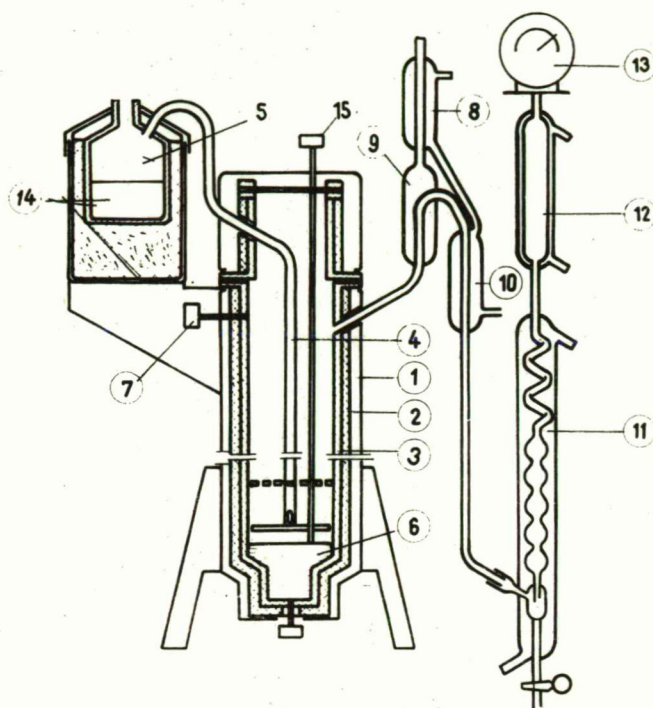


Abb. 2. Quecksilberdampfreaktor mit 60 l Reaktionsraum.

1 Äußerer Reaktormantel, 2 Äußere Keramik, 3 Innere Keramik, 4 Einleitungsrohr für Furfurol-dampf, 5 Berstscheibe, 6 Quecksilberbehälter, Metallteller, 7 Thermoelement, 8 Wassergekühlter Diphenylrückflußkühler, 9 Diphenyl-Quecksilber-Rückflußkühler, 10 Vorkühler für die organischen Dämpfe, 11 Kühler, 12 Kohleadsorptionsturm, 13 Gasometer, 14 Verdampfer, 15 Einleitungsrohr für Luft

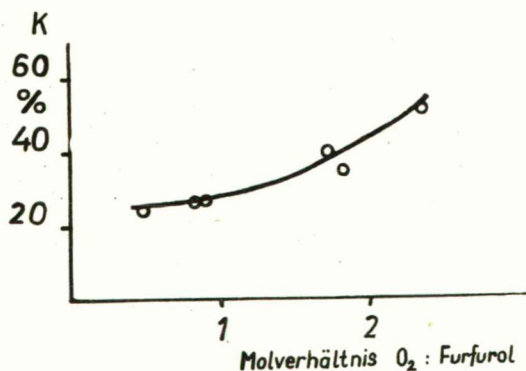


Abb. 3. Abhängigkeit der Konversion vom O_2 -Furfurol-Molverhältnis

Der Reaktordurchmesser beträgt 20 cm, als Reaktormaterial wird Stahl verwendet. Die Temperatur des Reaktorraums und der Reaktorwand wird durch mehrere Thermoelemente gemessen. Im oberen Reaktorteil herrscht eine niedrigere Temperatur. Eine 0,1 mm dicke Bertscheibe fungiert hier bei eventueller Überhitzung als Sicherheitsventil. Den Keramikheizzyylinder überdeckt eine Eisenplatte, die von einer Wärmeisolierschicht umgeben ist.

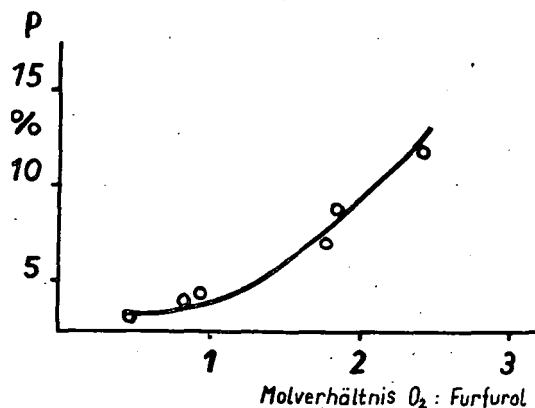


Abb. 4. Abhängigkeit der Produktion, bezogen auf eingesetztes Furfurol, vom O₂-Furfurol-Molverhältnis

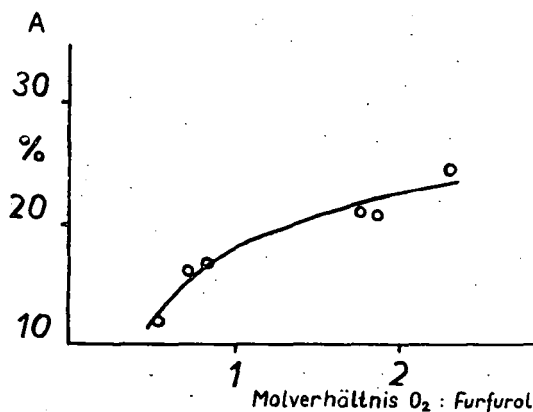


Abb. 5. $\text{Ausnutzung} = \frac{\text{Produktion}}{\text{Konversion}}$,
in Abhängigkeit vom O₂-Furfurol-Molverhältnis

Am oberen Reaktorteil entweichen die Gase durch Kühler, deren Temperatur mit Diphenyl, Wasser oder anderen Kühlflüssigkeiten reguliert werden kann. Aufgabe des aufsteigenden Teiles der Kühler ist die Kondensation des Quecksilbers

und dessen Abtrennung von den Reaktionsgasen. Nun kühlen sich die Gase im absteigenden Liebigkühler ab und werden in einer kombinierten Bürette von der Flüssigkeit getrennt. In einem Kohlenturm wird das Furan adsorbiert, während die übrigen gasförmigen Stoffe über eine Gasuhr entweichen.

Literatur

- [1] Mészáros, L., G. Fodor: Herstellung von Furan aus Furfurol mittels katalytisch-oxydativer Dekarboxylierung in der Dampfphase. (Ungarisch) Chemiker-Jubiläumstag aus Anlaß des 50 jährigen Bestehens des Ung. Chemiker-Verbandes, Budapest, 15.5.1958.
- [2] Ung. P. 146 868 (4. Okt. 1959).
- [3] Mészáros, L.: Acta Phys. et Chem. Szeged 6, 98 (1960); C. A. 55, 25905a (1961).
- [4] Mészáros, L.: Oxydative Decarboxylierung von Furfurol in Bleischmelzen. Vortrag zur IUPAC, München, 1.9.1959.
- [5] Mészáros, L.: Angew. Chem. 72, 48 (1960).
- [6] Mészáros, L.: Chem. Techn. 14, 607 (1962).
- [7] Mészáros, L.: Katalytische Oxydationsprozesse mit Quecksilberdampf und Versuche zur Volumenvergrößerung. Vortrag zum XVIII. IUPAC Congress, Montreal, 6.8.1961.
- [8] Pélabon, H.: Compt. rend. 128, 825 (1899).
- [9] Schoch, E. P., A. Hirsch: J. Amer. Chem. Soc. 29, 319 (1907).
- [10] D. B. P. 1 127 891 (19.4.1962); C. A. 57, 9749b (1962).
- [11] Sulima, L. V.:
- [12] Brit. P. 646 917 (29.10.1959); C. A. 45, 10477e (1951).
- [13] U. S. P. 2 878 259 (17.3.1959); C. A. 54, 1453g (1960).

ПРИМЕНЕНИЕ РЕАКТОРА С ПАРОРТУТНЫМ ОСНОВАНИЕМ НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ОКИСЛЕНИЯ

Л. Месарош и Д. Шебел

Авторы составили реактор с парортутным основанием путём дальше совершенствовать реактор с основанием планов. Реактор действует таким образом что при около 300 °С ртуть окисляется и образуемая окись ртути передает свой кислород при 400 °С. Применяя этот принцип фурфурол превратили в фуран с очень хорошим выходом (35%).

Линейное увеличение реактора с парортутным основанием осуществилось без дальнейшего изменения условий реакции в реакторе.

Превращение фурфурола в фуран показало то же увеличение выхода при увеличении в 300 раз.

Опыты показали что при помощи редокси-системы Hg/HgO осуществляется целый ряд других окислительных процессов.